


**CALCINED POWDER FOR OXIDE SUPERCONDUCTOR HAVING HIGH CRITICAL CURRENT DENSITY****Publication number:** JP10139438 (A)**Publication date:** 1998-05-26**Inventor(s):** MURATA ATSUSHI; SATO MAMORU; YOSHIZAWA HIDEJI**Applicant(s):** DOWA MINING CO**Classification:**

**- international:** *B02C17/00; C01G1/00; C01G3/00; C01G29/00; C04B35/00; H01B12/00; H01B13/00; B02C17/00; C01G1/00; C01G3/00; C01G29/00; C04B35/00; H01B12/00; H01B13/00; (IPC1-7): C01G29/00; B02C17/00; C01G1/00; C01G3/00; C04B35/00; H01B12/00; H01B13/00*

**- European:****Application number:** JP19960307511 19961105**Priority number(s):** JP19960307511 19961105**Also published as:** JP3630889 (B2)**Abstract of JP 10139438 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain calcined powder reduced in impurities, composed of homogeneous fine particles and capable of producing oxide superconductor having high critical current density by wet-grinding a baked product using an organic solvent on a pulverization process in the manufacturing of calcined powder of the baked product, and subsequently removing the organic solvent in a closed atmosphere. **SOLUTION:** A baked product, prepared by adjusting the amounts of each component in such a manner that the composition becomes substantially same as the objective composition of an oxide superconductor and calcining the resultant mixture, is wet-ground in the presence of an organic solvent, especially a mixed organic solvent obtained by mixing a nonpolar organic solvent and a polar organic solvent, and subsequently the solvent is removed in a closed atmosphere.; Concretely, the solvent is removed by vacuum distillation. The examples of the nonpolar organic solvent usable on the process include benzene, n-hexane, cyclohexane, etc., and the examples of the polar solvent include an alcohol such as methanol or ethanol, acetone, methyl ethyl ketone, etc. This method can be applied on all oxide superconductors such as known Bi-, Y-, Tl- and Hg-based oxide superconductors.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139438

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 29/00	Z A A	C 0 1 G 29/00	Z A A
B 0 2 C 17/00		B 0 2 C 17/00	C
C 0 1 G 1/00		C 0 1 G 1/00	S
3/00	Z A A	3/00	Z A A
C 0 4 B 35/00	Z A A	H 0 1 B 12/00	Z A A
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-307511

(22) 出願日 平成8年(1996)11月5日

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 村田 篤

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 守

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 吉澤 秀二

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

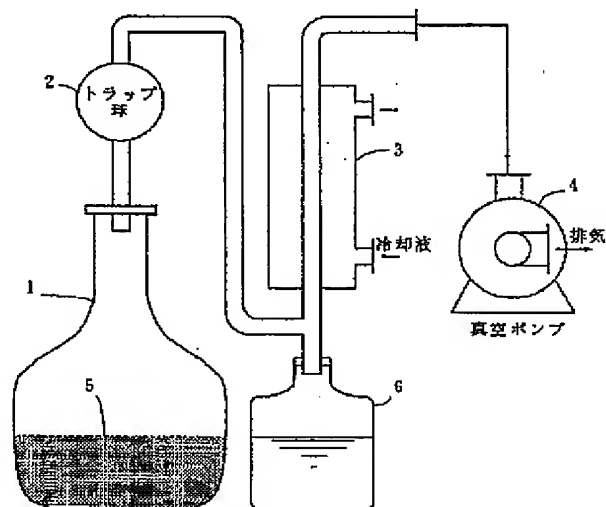
(74) 代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 臨界電流密度の高い酸化物超電導体用の仮焼粉

(57) 【要約】

【課題】 高い臨界電流密度をもつ酸化物超電導体が得られる仮焼粉を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導体の目標組成と実質的に同じ組成となるように各成分が調整され且つ仮焼された焼成品を、有機溶媒特に非極性有機溶媒と極性有機溶媒の混合溶媒の存在下で湿式粉碎したあと該溶媒を気密雰囲気中で除去してなる酸化物超電導体用の仮焼粉。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体の目標組成と実質的に同じ組成となるように各成分が調整され且つ仮焼された焼成品を、有機溶媒の存在下で湿式粉碎したあと該溶媒を気密雰囲気中で除去してなる臨界電流密度の高い酸化物超電導体用の仮焼粉。

【請求項2】 有機溶媒は非極性有機溶媒と極性有機溶媒の混合物である請求項1に記載の仮焼粉。

【請求項3】 炭素含有量0.1重量%以下、水分含有量0.5重量%以下および平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 以下であって、ビスマス系酸化物超電導体の製造に使用される請求項1または2に記載の仮焼粉。

【請求項4】 炭素含有量0.5重量%以下、水分含有量1.0重量%未満および平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 以下であって、イットリウム系酸化物超電導体の製造に使用される請求項1または2に記載の仮焼粉。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い臨界電流密度の酸化物系超電導体を製造することのできる仮焼粉に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物系超電導物質として各種の材料が提案されているが、これらの酸化物焼結体（バルク体）はその成分組成がどのようなものであっても一様に臨界電流密度が低いという性質がある。

【0003】例えば、従来知られたY系、Bi系、Tl系、Hg系等の酸化物超電導体（バルク体）の臨界電流密度（以下、 $J_c$ と略することがある）は十分なものではない。このため溶融法で製造することも試みられているが、意図する形状のものが得られないという難点がある。Bi系焼結体については、 $2500\text{A}/\text{cm}^2$ が得られたという報告もあるが、超電導電流リードへの適用には少なくとも $3000\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の可能な限り高い $J_c$ が安定して得られることが必要とされるので満足すべきものではない。このため、大容量の超電導電流を流すことのできる酸化物超電導体を得るべく各方面で開発が進められている。

【0004】酸化物超電導体物質においてその $J_c$ を高めるには、結晶の方位を揃えるといった方策や、高密度化した焼結体にする必要がある。また不純物を可能な限り低減することも必要である。したがって、酸化物超電導体の高 $J_c$ 化はその焼結原料が決め手になるといっても過言ではない。

【0005】従来の酸化物系超電導体は、目標組成となるように各成分を配合した原料粉を成形・焼結して酸化物超電導体材料とするものであるが、この原料粉としては一般に仮焼粉が用いられる。仮焼粉は、目標組成となるように各成分を配合した混合物（共沈粉を含む）をいったん焼成し、この焼成物を粉碎するという焼成・粉碎

の工程を数回繰り返すことによって得られた粉体である。ここで、焼成後の粉碎にはライカイキ等による乾式粉碎法とボールミル等を用いる湿式粉碎法が知られているが、湿式粉碎法の方がより均一で粒子径の小さいものが得られると考えられている。また、湿式粉碎法では水への各成分の溶出を防止するために、非水系の有機溶媒を用いることも提案されている（例えば特開平1-15722号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この仮焼粉の製造工程、すなわち、各成分の原料粉の秤量・混合（または共沈粉の使用）→仮焼（焼成）→粉碎という工程（仮焼・粉碎工程は数回繰り返すこともある）において、秤量を正確にし且つ工程管理を厳密に行って、得られる仮焼粉の成分組成を目標酸化物超電導体と実質的に同一に調整しても、また原料から同伴する不可避免の不純物を可能な限り低減したとしても、それだけでは、 $J_c$ の向上効果には限界があった。したがって、本発明の課題はこのような限界を克服することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記のような課題を解決すべく仮焼粉の試験研究を重ねたが、仮焼粉の製造過程における焼成品の粉碎工程で、非極性有機溶媒と極性有機溶媒とを混合した混合有機溶媒を用いて湿式粉碎したうへ該溶媒を気密雰囲気下で除去すると、高い $J_c$ の酸化物超電導体が製造できる仮焼粉となることがわかった。

【0008】したがって、本発明によれば、酸化物超電導体の目標組成と実質的に同じ組成となるように各成分が調整され且つ仮焼された焼成品を、適正な有機溶媒の存在下で、とくに非極性有機溶媒と極性有機溶媒とを混合した混合有機溶媒の存在下で湿式粉碎したあと該溶媒を気密雰囲気中で除去してなる酸化物超電導体用の仮焼粉を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に従う仮焼粉は、これまで知られたBi系、Y系、Tl系、Hg系等のあらゆる酸化物超電導体（バルク体）のものを対象とすることができ、これらのバルク体の $J_c$ を一層高めることができる。仮焼粉の原料調整法としては、原料混合物を共沈物の形態で得る湿式法と、原料混合物を各成分の粉体（酸化物や炭酸塩等）の混合によって得る固相反応法が知られているが、本発明に従う仮焼粉はいずれの方法によるものでもよい。固相反応法が適用される場合には、各成分の粉体を混合するさいに、焼成後の湿式粉碎と同様に、非極性有機溶媒と極性有機溶媒の混合有機溶媒を用いることが有利である。

【0010】いずれにしても、仮焼粉は原料混合物をいったん焼成したうへ、その焼成品を粉碎することによって製造されるが、本発明においては、この粉碎を、非極

性有機溶媒と極性有機溶媒の混合有機溶媒を用いた湿式粉碎で実施することが肝要である。使用できる非極性有機溶媒としてはベンゼン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等があり、使用できる極性有機溶媒としてはメタノールやエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等がある。

【0011】本発明者らは仮焼粉と溶媒との親和性、分離性、粉碎効率等の関係について検討したところ、非極性有機溶媒単独或いは極性有機溶媒単独で使用した場合に比べて、両者の混合有機溶媒を用いた場合には、高 $J_c$ の酸化物超電導体を得ることができる均一で微細な仮焼粉になることを見出した。

【0012】非極性有機溶媒は仮焼粉との親和性が劣るので粉碎混合の効率を高めることはできない。他方、極性有機溶媒は仮焼粉の表面で反応して重合物を生成し、これが付着すると分離が困難となり、不純物として残存するばかりで、後工程の炉内加熱では発火の原因ともなる。また極性有機溶媒は水分を吸収し易く、吸収された水分と超電導酸化物とが反応して水酸化物等の不純物が生成して組成がズレたり、該不純物自体が超電導特性を低下させる。ところが、両者を適量混合したものは、仮焼粉との親和性が良く且つ非反応性で分離性も良くなり、微細粒径にまで均一に粉碎することができるようになると共に、極性有機溶媒中の水分と仮焼粉との反応を抑制することが可能となった。

【0013】この場合、非極性有機溶媒と極性有機溶媒との混合割合によって、その効果にも差異が生じるが、この混合割合は、使用する有機溶媒の種類と対象とする超電導酸化物の種類に応じて適切な範囲に選定すればよい。一般的には、非極性有機溶媒が30～99.5重量%、残部が極性有機溶媒となる範囲の混合割合によって、超電導酸化物と反応せず且つ親和性が良くて（なじみが良くて）、分離性も良好になる。より好ましい混合割合は、非極性有機溶媒が70～96重量%、残部が極性有機溶媒のものである。この混合有機溶媒を用いる湿式粉碎はボールミル等によって行うことができる。

【0014】このようにして、当該混合溶媒を用いて超電導酸化物（先驱体）を湿式粉碎すると平均粒径が2.5  $\mu\text{m}$ 以下の均一な微粒子とすることができ、この微粒子を該溶媒と分離したうえで圧粉成形して焼結すると高密度の焼結体を得られ、この結果 $J_c$ を高めることができる。

【0015】そのさい、該微粒子と溶媒との分離を行うには、該溶媒に微粒子が分散したスラリーをクローズドシステムの分離工程に移し、気密雰囲気下で溶媒を分離除去することが肝要である。より具体的には、密閉容器に該スラリーを入れ、減圧蒸留法により該スラリー中の溶媒を分離する。この方法によると、溶媒の気化熱による仮焼粉への吸湿を防ぐことができ、また溶媒が大気中に放出することも防げる。

【0016】図1は、該スラリーの減圧蒸留法を図解的に示したものである。図示のように容器1からトラップ球2および冷却管3を介して真空ポンプ4に配管接続し、容器1内に溶媒と微粒子のスラリー5を入れ、冷却管3を冷却液で冷却しながら真空ポンプ4を駆動して排気すると、スラリー5の溶媒は蒸発して冷却管3で冷却され、液化した溶媒は溶媒溜め6に溜まる。これにより、排気中には溶媒が排出することなくスラリー5から溶媒が分離され、この分離操作が終了したら、容器1内の微粒子を大気に触れない状態で回収する。

【0017】このようにして、溶媒が完全に分離され且つ大気中の湿分や炭酸ガスを吸着することなく微細な仮焼粉が回収される。したがって、得られる仮焼粉中の炭素含有量および水分含有量が極めて少なく、また目標とする超電導酸化物の成分組成に限りなく近いものが得られる。

【0018】従来の仮焼粉の製造ではこれが実現できなかった。例えば、ビスマス系酸化物超電導体例えば $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_x$ の焼結体を得るには、その組成比に限りなく近い組成比をもつ高純度の仮焼粉を準備することが必要であり、かような仮焼粉の出発原料としては $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{CuO}$ の粉体が用いられるが、これらの原料粉自体が高純度であっても、またこのような原料を共沈法によって製造する場合にも不純物が混在しないように配慮したとしても、従来の製法では仮焼粉の製造過程で大気中の水分と炭酸ガスに起因して仮焼粉中に炭素が含有されることがあり、これが酸化物超電導体の $J_c$ に有害に作用していた。

【0019】大気中から炭素が仮焼粉に混入する経路は次のように考えることができる。大気中の水分が超電導結晶を構成していない微量な物質と接すると水酸化物を形成し、この水酸化物が雰囲気中の炭酸ガスと作用して炭酸物を作り、この炭酸物がCとしての含有量を増加させ、最終的にCが結晶粒界に析出する。このようにして結晶粒界にCが析出すると粒子間を流れる超電導電流を阻害する。

【0020】このような大気中からの水分と炭素の混入は、出発原料物質をいくら高純度のものに厳選しても回避できるものではなく、とりわけ、仮焼粉の製造過程における焼成後の粉碎工程で混入する機会が多いことがわかった。これは、焼成後に粉碎した状態では、比表面積の急激な増大と活性点の増大によって、大気中の湿分を吸湿しやすい状態となっているからであると考えられる。しかるに、本発明に従う前記の混合有機溶媒を用いた湿式粉碎並びに溶媒分離によれば、大気中からの水分と炭素の混入が完全に防止でき、例えば $\text{Bi}$ 系超電導体においては、仮焼粉中のC含有量は0.10%以下、場合によっては0.05%以下にまで、水分含有量については0.5重量%以下にまで、同時に低下することがで

きる。このような作用効果は、極性有機溶媒単独の使用では、混合したもののほどには得られない。Y系超電導体においては、同様にして、仮焼粉中のC含有量を1.0重量%以下、好ましくは0.50%以下に、また水分含有量は1.0%未満に低下することができる。

【0021】したがって、酸化物超電導体のJcを高めるといふ本発明の目的は、当該超電導体焼結品の焼結原料たる仮焼粉の製造にさいし、焼成後の超電導体酸化物を湿式粉碎する場合に、非極性有機溶媒と極性有機溶媒の混合溶媒を用いて湿式粉碎したうえ、この溶媒を気密雰囲気下で粉体から分離する点に特徴を有する仮焼粉の製造法によって有利に達成することができる。この製造法で得られた仮焼粉を用いた焼結体からなる酸化物超電導体は、Bi系のものでは、後記の実施例に示すように、Jcは5000A/cm<sup>2</sup>にも達し、Y系のものでは500A/cm<sup>2</sup>に達する。

#### 【0022】

##### 【実施例】

【実施例1】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaO、CuOの高純度の各粉体を、Bi:Pb:Sr:Ca:Cuのモル比が1.85:0.35:1.90:2.05:3.05となるように秤量した。他方、ベンゼン:メタノールの重量比が9:1となるように混合した溶媒を準備し、この混合溶媒を用いて前記粉体をよく混合し、混合後のスラリーは、図1に示した減圧蒸留法を適用して溶媒を分離回収した。

【0023】次いで、該粉体混合物を大気中で800℃×10時間の焼成を行い、この焼成物を先と同じ溶媒の存在下で湿式粉碎し、粉碎後のスラリーを、図1に示した減圧蒸留法を適用して溶媒を分離回収した。なお、湿式粉碎には直径8mmのジルコニアボール(ZrO<sub>2</sub> 98%)使用のボールミルを使用した。溶媒を分離した粉体のC%、H<sub>2</sub>O%、平均粒子径および収率を測定し、その結果を表1に示した。次いで、この粉体を再び大気中で800℃×10時間の焼成を行って仮焼粉を得た。

【0024】得られた仮焼粉を「プレス成形」-「焼結」-「中間圧縮」-「焼結」-「中間圧縮」-「焼結」の工程で焼結体とした。これらの工程の条件は次のとおりである。

プレス成形:3.0トン/cm<sup>2</sup>で直径20φmm、厚さ2mmの円盤状圧粉体にプレス成形。

焼結:いずれも850℃×50時間。

中間圧縮:CIP法(冷間等方圧縮法)により3.0トン/cm<sup>2</sup>で圧縮。

【0025】得られた焼結体から試験片を切り出し、4端子法により77K(ケルビン)で臨界電流密度(Jc)を測定した。その結果を表1に併記した。

【0026】【実施例2】溶媒として、ベンゼン:メタノールの重量比が5:5となるように混合した溶媒を用いた以外は、実施例1を繰り返した。実施例1のものと同じ測定を行い、その結果を表1に示した。

【0027】【実施例3】原料粉体としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuOの各粉体を、Y:Ba:Cuのモル比が1:2:3となるように秤量した以外は実施例1を繰り返した。用いた溶媒も実施例1と同じものである。ただし、この原料粉体の焼成は2回とも大気中で940℃×50時間とした。実施例1と同様の項目の測定を行い、その結果を表1に示した。

【0028】【比較例1】原料粉を湿式混合したスラリーおよび焼成品を湿式粉碎したスラリーはいずれも減圧蒸留することなく、大気中で自然乾燥させた以外は、実施例1と同じようにして仮焼粉を製造した。実施例1と同じ項目の測定を行い、その結果を表1に併記した。

【0029】【比較例2】溶媒を、ベンゼン:メタノールの重量比が10:0のもの(ベンゼン単独)のものに変えた以外は、実施例1を繰り返した。実施例1のものと同じ測定を行い、その結果を表1に示した。

【0030】【比較例3】溶媒を、ベンゼン:メタノールの重量比が0:10のもの(メタノール単独)のものに変えた以外は、実施例1を繰り返した。実施例1のものと同じ測定を行い、その結果を表1に示した。

【0031】【比較例4】溶媒を、ベンゼン:メタノールの重量比が10:0のもの(ベンゼン単独)のものに変えた以外は、実施例3を繰り返した。実施例1のものと同じ測定を行い、その結果を表1に示した。

#### 【0032】

##### 【表1】

	C%	H <sub>2</sub> O%	粒子径μm	収率%	臨界電流密度 A/cm <sup>2</sup>
実施例1	0.03	0.20	1.6	95	5000
実施例2	0.05	0.25	1.7	95	3000
実施例3	0.40	0.70	2.1	90	500
比較例1	0.07	0.30	1.6	95	2500
比較例2	0.07	0.35	4.5	85	1000
比較例3	0.22	0.60	2.7	90	1000
比較例4	0.50	1.00	4.5	80	100

【0033】表1における各項目の測定法は次のとおりである。

炭素含有量(C%)：試料の採取として、大気中の水分や二酸化炭素との反応を防止するために乾燥空気中で取り扱った粉体からその一部をサンプリングし、この試料を1000℃以上の高温に加熱し、燃焼させた状態で出てくる炭酸ガスを赤外線分光器で定量する。

水分含有量(H<sub>2</sub>O%)：300℃まで加熱した際に出てくる水分をカルフィッシャー水分計を用いて測定する。

平均粒子径：レーザー回折計(島津製作所製・島津レーザー回折用粒度分布測定装置・SALD-1100)を用いてメディアン径を測定する。

臨界電流密度(J<sub>c</sub>)：焼結体から1mm角の断面をもつ短冊状の試験片を切り出し、J<sub>c</sub>測定用電極およびリ

ード線を取付けて4端子法により測定する。

【0034】

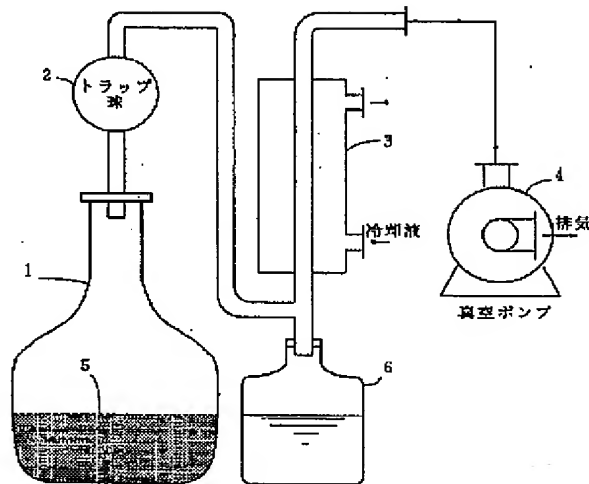
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高いJ<sub>c</sub>をもつ酸化物超電導体が得られる仮焼粉を提供でき、この分野に多大の貢献ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶媒中で焼成品を湿式粉碎して得たスラリーを減圧蒸留する装置を示す機器配置図である。

- 1 容器
- 2 トラップ球
- 3 冷却管
- 4 真空ポンプ
- 5 溶媒と微粒子のスラリー
- 6 溶媒溜め

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01B 12/00  
13/00

識別記号

ZAA  
565

FI

H01B 13/00  
C04B 35/00

565D  
ZAAZ